(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1572902 B
(45)授权公告日 2010.10.13

(21)申请号 200410055074.1
(22)申请日 2004.06.18
(30)优先权数据
174391/2003 2003.06.19 JP
(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 本间孝之 津寺贵信 西脇宽实
田中秀二
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 龙传红
(51)Int.Cl.
C07F 5/00(2006.01)
(56)对比文件
SU 417429 A,1974.08.06, 全文.
JP 54012326 A,1979.01.30, 第2页第4栏第7-11行.
US 6495707 B1,2002.12.17, 说明书第3栏第8-36行.

审查员 马志锋

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54)发明名称

高纯度烷基镓的制备

(57)摘要

在其沸点比三烷基镓的沸点至少高10℃的溶剂如均三甲苯或邻二氯苯中，通过卤化镓或烷基镓和三烷基铝反应制备三烷基镓。以高产率得到高纯度的烷基镓。

CN 1572902 B

1. 制备烷基镓的方法，包括使式 (1) 的化合物和式 (2) 的化合物反应形成式 (3) 的烷基镓的步骤，

$R^1_{3-m}GaX_m$ (1)

其中 R^1 是一价烃基，X 是卤素原子，m 是 0-3 的整数，

R^2_3Al (2)

其中 R^2 是具有 1-2 个碳原子的烷基，

GaR^2_3 (3)

其中 R^2 定义如上，

其特征在于，用选自如下的化合物作为溶剂：均三甲苯、甲基萘、苯基甲苯和二氯苯。

高纯度烷基镓的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及制备用于制备复合半导体材料的烷基镓化合物的方法。

背景技术

[0002] 在电子工业中，复合半导体材料如砷化镓、磷化铟、磷化镓和碲化汞镉由于在微波振荡器、半导体发光二极管、激光、红外传感仪等方面得到应用而在电子工业中公知。在现有技术中，通常通过在结晶基材上形成至少一个活性层的汽相外延 (VPE) 法而制备这些材料。从现有技术可知，通过使元素 M 的三烷基化合物和元素 Q 的气态化合物通常是氢化物反应的 VPE 方法能够制备由式 MQ 表示的复合半导体，其中，M 是第 III 族的元素，Q 是第 V 族的元素。

[0003] VPE 方法在例如通过 $Ga(CH_3)_3$ 和 AsH_3 制备砷化镓中是有利的。因此，对于半导体材料的制备来说，有机金属化合物，特别是第 III 族元素的三烷基化合物如三甲基镓和三甲基铟变得很重要。

[0004] 通过有机金属化合物的外延生长法获得的复合半导体的质量在很大程度上取决于起始有机金属化合物的纯度。这是因为在有机金属化合物中的杂质对半导体的电学和光学特性具有相当大的负面影响。

[0005] 另一方面，在有机金属化合物的制备中，使用有机溶剂，通常是烃类化合物，仅仅是为了均匀反应。然而，在反应过程中，溶剂可能会部分分解。在分解产物之中，沸点与有机金属化合物的沸点接近的烃碎片（称为沸点接近的烃）会夹带在有机金属化合物上。

[0006] 而当代工业需要高纯度的有机金属化合物，所以夹杂上述分解产物，特别是夹杂沸点接近的烃时需要随后的纯化步骤，这意味着增加额外成本。有时候，它们难于分离。

[0007] 不能从有机金属化合物中脱除的沸点接近的烃被认为是十分有害的，因为它们能够在任何由有机金属化合物形成的薄膜中生成碳夹杂物。

[0008] 在本领域中，使用卤化镓和烷基铝化合物作为反应物制备烷基镓化合物是已知的。参见 J. Am. Chem. Soc.，84，3606(1962)。用于上述反应的溶剂包括饱和烃类如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷和十六烷，芳烃如苯、甲苯和二甲苯（参见 JP-A 2002-533348），和煤油、汽油和液体石蜡。然而，使用这些溶剂，妨碍了高纯度烷基镓的回收，因为当通过蒸馏回收烷基镓时，副反应产生的烃，特别是具有 5-8 个碳原子的烃和苯难以分离。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供制备高纯度烷基镓的方法，所述烷基镓没有源于反应所用的溶剂的烃杂质。

[0010] 现已发现，在用卤化镓和烷基铝制备烷基镓时，使用特定溶剂可保证以高收率顺利制备不含源于溶剂的烃杂质的高纯度烷基镓。

[0011] 因此，本发明提供一种制备烷基镓的方法，包括使式 (1) 的化合物和式 (2) 的化合物反应形成式 (3) 的烷基镓的步骤：

[0012] $R^1_{3-m}GaX_m$ (1)

[0013] 其中 R^1 是一价烃基，X 是卤素原子，m 是 0-3 的整数，

[0014] R^2_3Al (2)

[0015] 其中 R^2 是具有 1-2 个碳原子的烷基，

[0016] GaR^2_3 (3)

[0017] 其中 R^2 定义如上。在该反应中，由式 (4) 表示的沸点比式 (3) 的有机金属化合物（或烷基镓）的沸点至少高 10℃的化合物用作溶剂：

[0018] R^3_nAr (4)

[0019] 其中 R^3 在各种情况下独立地是氢、甲基、取代或未取代的具有 6-16 个碳原子的芳基或亲电子的取代基，Ar 是取代或未取代的具有 6-16 个碳原子的芳基，n 是 1-14 的整数，前提是当全部 R^3 是甲基时，n 是 2-6 的整数。

[0020] **具体实施方式**

[0021] 简要地说，根据本发明制备式 (3) 的烷基镓的方法包括在沸点比式 (3) 的烷基镓的沸点高至少 10℃的溶剂中使式 (1) 的化合物和式 (2) 的化合物反应。

[0022] $R^1_{3-m}GaX_m$ (1)

[0023] R^2_3Al (2)

[0024] GaR^2_3 (3)

[0025] 在式 (1) 中，R^1 是一价烃基，优选具有 1-8 个碳原子的一价烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或异丁基。X 是卤素原子，如氯或溴。m 是 0-3 的整数。

[0026] 式 (1) 化合物的实例包括氯化镓、单甲基二氯镓、二甲基氯化镓、三乙基镓、三正丙基镓、三异丙基镓、三正丁基镓和三异丁基镓。

[0027] 在式 (2) 中，R^2 是 1-2 个碳原子的烷基，具体是甲基或乙基。式 (2) 化合物的实例是三甲基铝和三乙基铝。

[0028] 在式 (3) 中，R^2 定义如上。式 (3) 的化合物的实例是三甲基镓和三乙基镓。

[0029] 沸点比式 (3) 的烷基镓的沸点至少高 10℃的溶剂是式 (4) 的化合物。

[0030] R^3_nAr (4)

[0031] 此处，R^3 相同或不同，可以是氢、甲基、取代或未取代的具有 6-16 个碳原子的芳基，优选具有 6-10 个碳原子的芳基或亲电子取代基。Ar 是取代或未取代的具有 6-16 个碳原子的芳基。n 是 1-14 的整数，前提是当全部 R^3 是甲基时，n 是 2-6 的整数。

[0032] 更具体地说，R^3 代表甲基，芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基，萘基和联苯基，芳烷基如苄基，亲电子取代基如氟、氯、溴、硝基、氰基、乙酰基、烷基氨基、乙酰胺和烷氧基，和上述基团的取代形式，其中部分或全部氢原子被卤素原子（如氯、氟或溴）、氰基、氨基、烷基氨基、硝基、乙酰氧基、酰氧基、酰胺、乙酰胺和有机氧基（如烷氧基、链烯氧基和芳氧基）取代。n 是 1-14 的整数，优选为 1-6。Ar 代表苯、萘、蒽、芘和联苯，和上述基团的取代形式，其中部分或全部氢原子被卤素原子（如氯、氟或溴）、氰基、氨基、烷基氨基、硝基、乙酰氧基、酰氧基、酰胺、乙酰胺和有机氧基（如烷氧基、链烯氧基和芳氧基）取代。

[0033] 式 (4) 化合物示例性的非限制性实例包括二甲苯、均三甲苯、四甲苯、二甲基萘、三甲基萘、二甲基蒽、苯基甲苯、苯基萘、苯基蒽、氯苯、二氯苯、三氯苯、氯萘、二氯萘、氟苯、二氟苯、三氟苯、六氟苯、三氟甲苯、全氟萘、溴苯、二溴苯、三溴苯、硝基苯、苄腈、苯乙酮、萘

乙酮、蒽乙酮、二甲基氨基苯、苯胺和甲氧基萘。在这些化合物中，优选二甲苯、均三甲苯、甲基萘、氯苯、二氯苯、氯甲苯、氟苯、三氟甲苯和苯基甲苯。

[0034] 优选，溶剂在干燥之后用于该反应。溶剂可以通过共沸、使用干燥剂或降低压力到水蒸汽压以下使水气化的方式除去水。例证性的干燥剂包括无水无机盐如无水硫酸镁、无水硫酸钠和无水氯化钙、碳二亚胺如 N，N′ －二环已基碳二亚胺、硅胶和分子筛。

[0035] 当式 (1) 的化合物与式 (2) 的化合物反应时，化合物 (2) 和化合物 (1) 的摩尔比优选至在 3/1 至 6/1 之间。所使用溶剂的优选量应使溶剂和化合物 (1) 的重量比在 0.5/1 至 10/1 之间，更优选在 1/1 至 4/1 之间。

[0036] 建议在空气和水基本上被脱除的气氛中，通常是纯净的氩气气氛中进行预处理。通常，在容器里进行反应，同时搅拌内容物。反应温度优选为 0-250℃，更优选为室温至 200℃。可以在减压、常压或加压 (高达 0.2MPa) 下进行反应。

[0037] 通过传统蒸馏简单地实现从反应产物中回收烷基镓。根据反应物的类型，产物烷基镓和铝化合物可能具有相近的沸点。在这种情况下，通过利用精密蒸馏塔蒸馏，可以提纯产品至高纯度。

[0038] 实施例

[0039] 通过举例说明而非限定给出本发明的实施例如下。

[0040] 实施例 1

[0041] 用氦气充分吹扫装有冷凝器、搅拌器和温度计的 500 毫升不锈钢反应器。然后装入 50 克 (0.28 摩尔) 氯化镓和 125 毫升均三甲苯，用滴液漏斗向其中滴加 68 克 (0.94 摩尔) 三甲基铝。将反应溶液在 80℃下加热 2 小时，然后进一步加热直到馏出 29 克 (0.25 摩尔) 三甲基镓。这个产量相当于理论值的 90％。为了确定合成后的纯度，通过 NMR 分析仪 GSX-270(JEOL Ltd.) 对双层管中的三甲基镓作 NMR 谱分析。源于溶剂分解的烃杂质的量低于检测限 (10ppm 以下)。

[0042] 实施例 2

[0043] 除了使用邻二氯化苯代替均三甲苯之外，按与实施例 1 相同的方法合成三甲基镓。对产物作 NMR 谱分析，发现源于溶剂分解的烃杂质的量低于检测限 (10ppm 以下)。

[0044] 比较例 1

[0045] 除了使用甲苯代替均三甲苯之外，按与实施例 1 相同的方法合成三甲基镓。用 NMR 谱分析产物，检测到苯 (6,900ppm)。

[0046] 比较例 2

[0047] 除了使用四氢萘代替均三甲苯之外，按与实施例 1 相同的方法合成三甲基镓。用 NMR 谱分析产物，检测到包括苯的芳族杂质 (4,200ppm)。

[0048] 比较例 3

[0049] 除了使用二异丁基萘代替均三甲苯之外，按与实施例 1 相同的方法合成三甲基镓。用 NMR 谱分析产物，检测到己烷和萘 (1,000ppm)。

[0050] 比较例 4

[0051] 除了使用十四烷代替均三甲苯之外，按与实施例 1 相同的方法合成三甲基镓。用 NMR 谱分析产物，检测到包括苯的芳族杂质 (5,500ppm)。

[0052] 比较例 5

[0053] 除了使用液体石蜡代替均三甲苯之外，按与实施例 1 相同的方法合成三甲基镓。用 NMR 谱分析产物，发现 5-8 个碳原子的烃 (3,500ppm)。

[0054] 本发明以烷基铝作为反应物以高产率制备不含源于溶剂的烃杂质的高纯度烷基镓，该方法具有工业价值。通过包含相当大比例纯有机金属化合物的产物的外延生长，可以制备高性能的半导体。